

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE
DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU FACULTE DES
SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE DE MASTER

Filière : CHIMIE

SPÉCIALITÉ : CHIMIE- PHYSIQUE

THEME

Étude de rôle de manganèse dans les pérovskites $CeNiMnO_3$ pour la
production de gaz de synthèse via le reformage à sec du méthane

Présenté par : **Boumrah Kahina**

Soutenu, le 26/09/ 20203, devant le Jury composé de :

M^{me} BENLOUNES Ouarda	Maître de Conférences (A)	PRESIDENTE
M^{me} SELLAM Djamila	Maître de Conférences (A)	PROMOTRICE
M^{me} BOZETINE Hakima	Maître de Conférences (A)	EXAMINATRICE

2022/2023

Dédicace

À ma mère

À mes frères et sœurs

À mes chères amies

À vous tous, je vous dédie ce travail, et merci de me soutenir.

Avec tout mon respect Kahina.



REMERCIEMENTS

Ce mémoire de master a été réalisé au Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique UMMTO.

Tout d'abord, ce travail n'aurait pas été aussi riche et n'aurait pas été possible sans l'aide et l'encadrement de M^{me} SELLAM Djamila, maître de conférences classe A à L'UMMTO. Je la remercie pour la qualité exceptionnelle de son encadrement, ainsi que pour sa patience et ses conseils lors de la préparation de mon mémoire.

Mes remerciements s'adressent également à M^{me} BENLOUNES Ouarda, maître de conférences classe A à L'UMMTO, pour l'honneur quelle m'avait fait de présider ce travail. Je tiens à remercier sincèrement M^{me} BOZETINE Hakima, maître de conférences classe A à L'UMMTO, pour l'honneur qu'elle m'avait fait d'examiner ce modeste travail.

Je remercie M^{me} Ikkour Kahina, maître de conférences classe A à L'Université de Bejaia, pour la caractérisation des catalyseurs utilisés dans cette recherche.

Un grand merci à M^{me} DERMECHE Leila, Professeure à l'université UMMTO et à Mr HALOUANE Mourad, Maître assistant à l'université de Bouira, pour leur aide dans l'assistance technique sur le montage catalytique.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude envers les personnes qui ont grandement contribué à la réalisation de ce travail.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Etude bibliographique	
I.1. Gaz naturel... ..	3
I.1.1 Généralité... ..	3
I.1.2 Valorisation du méthane... ..	4
I.2. Réaction de reformage à sec du méthane... ..	5
I.2.1 Catalyseurs utilisés pour la réaction de reformage à sec du méthane... ..	6
I.2.1.1 Catalyseurs supportés... ..	6
I.2.1.2 Catalyseurs de structure pérovskite... ..	7
I.3 Méthodes de synthèse des catalyseurs de structure pérovskite... ..	10
I.3.1 Méthode céramique... ..	10
I.3.2 Méthode Co-précipitation... ..	10
I.3.3 Méthode par broyage réactif... ..	11
I.3.4 Méthode sol-gel... ..	11
I.3.5 Méthode d'auto-combustion... ..	11
Chapitre II : Synthèse, Caractérisation et Réactivité des catalyseurs	
II.1 Synthèse et caractérisation des catalyseurs... ..	13
II.1.1 Synthèse des catalyseurs $CeNi_{(1-x)}Mn_xO_3$	13
II.1.1.2 Caractérisation des catalyseurs	15
II.1.1.2.1 Diffraction des rayons X.....	15
a. Principe	15
b. Résultats.....	16
II.1.1.2.2 Spectroscopie infrarouge(IR)... ..	17
a. Principe... ..	17
b. Résultats.....	18

Sommaire

II.1.1.2.3 Fluorescences X...	18
c. Principe...	18
d. Résultats...	19
II.1.2 Réactivité des catalyseurs...	19
II.1.2.1 Dispositif expérimental...	20
a. Synthèse d'introduction et de régulation des gaz...	21
b. Four et réacteur catalytique...	21
c. Système analytique de détection et de quantification des gaz...	20
II.1.3 Condition expérimentales...	21
II.1.4 Formules de calcul...	22
II.2 Résultats et discussion...	23
Conclusion générale...	29
Références bibliographiques...	31
Résumé...	38

INTRODUCTION

GENERALE

Introduction générale

Depuis la révolution industrielle et en conséquence de l'accroissement exponentiel de la population mondiale, la demande énergétique se fait de plus en plus grande. Ainsi, la consommation de ressources fossiles telles que le gaz ou le pétrole est en augmentation constante depuis plusieurs décennies.

Le gaz naturel est une source d'énergie essentielle qui joue un rôle central dans notre approvisionnement énergétique mondial. Toutefois, la demande croissante en hydrocarbures et les préoccupations croissantes concernant les émissions de gaz à effet de serre ont conduit à une recherche active de solutions plus durables pour la production d'énergie. Dans ce contexte, la production de gaz de synthèse, qui est un mélange de monoxyde de carbone (CO) et d'hydrogène (H₂), est devenue une alternative prometteuse. Le gaz de synthèse est utilisé dans diverses applications industrielles, telles que la production d'ammoniac, la synthèse de carburants propres et la production de produits chimiques.

Le reformage à sec du méthane est l'une des principales voies pour la production de gaz de synthèse. Cette réaction chimique, qui consomme deux gaz à effet de serre (CH₄) et (CO₂) nécessite l'utilisation de catalyseurs pour son activation. Parmi ces catalyseurs, ceux à base du nickel sont largement utilisés en raison de leur activité et leur moindre coût. Cependant, il existe des défis importants à surmonter, notamment leur désactivation à cause de la formation de carbone (coke) et/ou le frittage des particules métalliques. Pour réduire ces phénomènes de désactivation et améliorer les propriétés catalytiques de ces catalyseurs, les oxydes de type pérovskite ABO₃ sont émergés comme matériaux potentiellement prometteurs. Les oxydes pérovskite à base du nickel ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche. Il a été rapporté que le nickel métallique est le site actif pour la réaction de reformage à sec du méthane. La présence d'une structure bien définie telle que la pérovskite permet une bonne dispersion de la phase métallique au sein du catalyseur. Les propriétés catalytiques de ce type d'oxydes mixtes, dépendent fondamentalement de la nature des ions A et B et de leur état de valence. D'autre part la présence des défauts structuraux induits par la substitution, pourrait favoriser la sorption chimique des réactifs ou d'autres espèces de l'acte catalytique approprié (transport d'oxygène, transfert d'électron, etc.).

Introduction générale

Les effets de la substitution des cations A et B sur les propriétés physicochimiques et catalytiques des pérovskites ont été largement étudiés dans la littérature.

De ce point de vue, nous nous sommes intéressés dans ce présent travail à l'étude de l'influence de la substitution partielle du nickel par du manganèse dans la formulation de base $\text{CeNi}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.2, 0.4$ et 0.6) sur les propriétés physicochimiques et catalytiques de ces pérovskites dans la réaction de reformage à sec du méthane pour produire le gaz de synthèse (CO et H_2). Les échantillons des oxydes mixtes ont été préparés par l'auro-combustion à partir de précurseurs commerciaux en utilisant la glycine comme complexant.

Le manuscrit est divisé en deux chapitres:

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique englobant d'une part les connaissances relatives à la valorisation du gaz naturel, en particulier la réaction de reformage à sec du méthane par le dioxyde de carbone pour produire le gaz de synthèse et d'autre part, la représentation des catalyseurs utilisés pour activer cette réaction, notamment ceux à base de la pérovskite, leurs propriétés et les problèmes associés à leur désactivation.

Le deuxième chapitre est divisé en deux parties :

La première partie a présenté les techniques expérimentales: méthodes de préparation de nos solides, les différentes techniques de caractérisation physicochimiques techniques telles que la diffraction des rayons X (DRX), l'infrarouge (IR) et la fluorescence X (FX) et discussions des résultats des analyses obtenus.

La deuxième partie a porté sur la description du montage expérimental utilisé pour la réalisation de la réaction, suivie par des tests catalytiques pour le reformage à sec du méthane ainsi que la discussion de la réactivité de nos catalyseurs.

Enfin, ce manuscrit se termine par une conclusion générale regroupant les principaux résultats obtenus.

CHAPITRE I

CHAPITRE I : Etude bibliographique



I.1 Gaz naturel

I.1.1 Généralités :

Le gaz naturel est une source d'énergie fossile importante, principalement composé de méthane (CH_4). Il est présent dans des zones géologiques souterraines, il est extrait par le forage. La production mondiale de gaz naturel était de 3 918 milliards de mètres cubes en 2020, soit une légère baisse par rapport à l'année précédente en raison de la pandémie de COVID-19 [1]. Les réserves de gaz naturel prouvées dans le monde étaient d'environ 7 495 billions de mètres cubes en 2020, dont près de 25% se trouvaient en Russie et près de 20% au Moyen-Orient [2].

Le gaz naturel est largement utilisé dans le monde entier, en 2019 la consommation d'énergie primaire est estimée de 24% [3]. Les pays les plus consommateurs de gaz naturel sont les États-Unis, la Chine, la Russie et l'Union européenne. En termes de production, les plus grands producteurs sont les États-Unis, la Russie, l'Iran, le Qatar et le Canada [1] (figure.I.1). Les pipelines sont souvent utilisés pour transporter le gaz naturel sur de longues distances, mais il peut également être liquéfié pour faciliter son transport [4].



Figure I.1 : Répartition géographique des pays producteurs de gaz naturel

Le gaz naturel est souvent exploité en même temps que le pétrole, mais il peut également être extrait seul [5]. Les techniques d'extraction incluent le forage des puits et la fracturation hydraulique, bien que cette dernière soit controversée en raison de son impact potentiel sur l'environnement [6].

I.1.2 Valorisation du méthane :

Le méthane, principal composant du gaz naturel, est une source d'énergie fossile importante. Il peut être valorisé directement en utilisant sa combustion pour produire de l'énergie thermique ou électrique. Cependant, il peut également être valorisé indirectement en gaz de synthèse puis transformer en produits chimiques et carburants, via plusieurs procédés tels que : l'oxydation partielle, le vaporeformage et le reformage à sec.

Le gaz de synthèse est un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène, formé à partir de la conversion indirecte du méthane par ses différents procédés de valorisation résumés dans le tableau.I.1 ci-dessous [7-8]. Le vaporeformage est un processus où le méthane est converti en gaz de synthèse en présence de vapeur d'eau et de catalyseurs appropriés [9] (García et al., 2021). Le reformage à sec est un procédé similaire où le méthane est converti en gaz de synthèse en présence de dioxyde de carbone et de catalyseurs appropriés [10] (Zhou et al., 2019). L'oxydation partielle du méthane, également connue sous le nom de reformage partiel, est une voie de conversion du méthane en gaz de synthèse. Ce processus implique la combustion partielle du méthane en présence d'air ou d'oxygène [11] (He et al., 2019). Le gaz de synthèse est intermédiaire réactionnel, utilisé pour produire du méthanol, des produits oxygénés, des hydrocarbures lourds et d'autres produits chimiques. De plus, il est considéré comme le carburant du futur en termes de développement des piles à combustibles, de centrales électriques et de nouveaux véhicules non polluants.

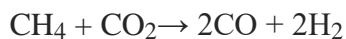
Le vaporeformage et l'oxydation partielle sont des processus de conversion du méthane couramment utilisés pour produire du gaz de synthèse, ils sont les plus recommandés sur le plan industriel [12-13]. Le choix entre ces deux voies dépend des conditions de production spécifiques et des objectifs de production de l'entreprise. Elles ont des avantages et des inconvénients différents et peuvent être optimisées pour maximiser leur efficacité.

Procédé	Réaction	Δ_{298k} (KJ/mol)
Reformage à sec	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$	+ 247
Vaporeformage	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3 \text{H}_2$	+ 206
Oxydation partielle	$\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2$	- 38

Tableau.I.1 : Différents procédés pour la production de gaz de synthèse.

I.2 Réaction de reformage à sec du méthane :

La réaction de reformage à sec du méthane permet aussi de convertir le méthane en présence de dioxyde de carbone en gaz de synthèse. Elle est traduite par l'équation ci- dessous:



Cette réaction est endothermique ($\Delta H^{\circ}298\text{K} = +247 \text{ KJ/mol}$). Elle est thermodynamiquement favorisée dans le domaine de température au-dessus de 640°C . Ce procédé trouve son intérêt écologique, car il permet la consommation des deux gaz contribuant à l'effet de serre (CH_4 et CO_2), en particulier le CO_2 . Sur le plan industriel cette réaction trouve son intérêt grâce à son faible rapport H_2 / CO obtenu qui est de 1, souhaitable pour la synthèse de Fischer Tropsch. Ainsi, le reformage du méthane au CO_2 génère un gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$) utilisable dans des procédés tel que l'hydroformylation ou les réactions de carbonylation [14]. D'autre part, cette réaction permet l'utilisation de l'énergie solaire pour la production du gaz de synthèse CO/H_2 (procédé Sol-Chem et projet CLEA) [15]. Actuellement de nombreux travaux de recherche aboutissent à des résultats prometteurs pour l'avenir de cette réaction, mais jusqu'à présent, ils n'ont pas atteint le stade industriel.

I.2.1 Catalyseurs utilisés pour la réaction de reformage à sec du méthane :

I.2.1.1 Catalyseurs supportés :

La réaction de reformage à sec du méthane nécessite l'utilisation de catalyseurs afin de réduire les températures de travail et d'accélérer la réaction. Les catalyseurs supportés sont les plus utilisés dans cette réaction, généralement constitués d'un métal ou d'un oxyde métallique déposé sur un support réfractaire stable dans les conditions opératoires qui sont souvent très sévères avec des températures de réactions trop élevées (entre 650 et 1000°C). Parmi ces catalyseurs, les plus utilisés sont des métaux nobles tels que le palladium (Pd) et le platine (Pt), ainsi que des métaux non-nobles tels que le nickel (Ni), le cobalt (Co), le fer (Fe) et le chrome (Cr) [16]. Ces métaux sont supportés sur des matériaux solides tels que l'alumine (Al_2O_3), la silice (SiO_2) ou la zirconie (ZrO_2) pour augmenter leur surface spécifique et leur stabilité thermique. Les catalyseurs supportés ont également l'avantage de réduire le frittage des particules métalliques et d'augmenter la stabilité de catalyseur [17]. On note que dans les réactions de reformage du méthane, la phase active est le métal réduit [18].

Les catalyseurs à base de nickel sont les plus utilisés pour le reformage à sec du méthane vu son activité, disponibilité et son faible coût. Ceux supportés sur de l'alumine ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) et/ou de la silice (Ni/SiO_2) ont montré de bonnes performances catalytiques en termes d'activité, de sélectivité et de stabilité à haute température [19-20].

D'autres catalyseurs généralement utilisés pour le reformage à sec du méthane incluent le cobalt, le fer et le chrome. Les catalyseurs à base de cobalt ont montré une sélectivité élevée en hydrogène, tandis que les catalyseurs à base de fer et de chrome ont montré une sélectivité plus élevée en monoxyde de carbone [21]. Ces catalyseurs sont généralement peu actifs par rapport à ceux à base de nickel.

On note que le catalyseur à base de nickel supporté sur l'alumine ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) est l'un des catalyseurs les plus utilisés pour le reformage à sec du méthane. Il présente une activité catalytique élevée, une bonne stabilité thermique et une sélectivité modérée pour la production de l'hydrogène (H_2) et de monoxyde de carbone (CO) [22]. Le catalyseur à base de nickel supporté sur la silice (Ni/SiO_2) est également un catalyseur efficace pour le reformage à sec du

méthane. Il est souvent utilisé comme alternative au catalyseur Ni/Al₂O₃ et peut présenter une meilleure stabilité à haute température [23]. Cependant, le catalyseur à base de cobalt supporté sur l'alumine (Co/Al₂O₃) est un catalyseur sélectif en hydrogène par rapport au monoxyde de carbone H₂/CO=1,5 (H₂ = 33%, CO = 22 %) [24]. Contrairement au catalyseur à base de rhodium supporté sur l'oxyde de cérium (Rh/CeO₂) qui est aussi sélectif en monoxyde de carbone H₂/CO=0,66 (H₂ = 33%, CO = 50%) [25]. Le catalyseur à base de chrome supporté sur de la zircone (Cr/ZrO₂) est un catalyseur efficace pour le reformage à sec du méthane. Il présente une activité catalytique élevée et une sélectivité modérée pour la production de l'hydrogène et de monoxyde de carbone (la conversion du méthane à 750 C et atteint 48% [26]).

Bien que les catalyseurs à base de Ni sont les plus utilisés dans la réaction de reformage à sec du méthane car ils sont peu coûteux, abondants et ont une bonne activité et sélectivité [27]. Cependant, leur problème majeur est le dépôt de carbone et le frittage des particules de Ni, conduisant à la désactivation catalytique [28].

La raison principale du dépôt de carbone, est assimilée à la décomposition du méthane (CH₄ ↔ C_s + H₂) [29], d'une part et à la réaction de Boudouard (2CO ↔ C_s + CO₂) d'autre part [30-31].

I.2.1.2 Catalyseurs de structure pérovskite :

Les pérovskites forment l'une des principales familles d'oxydes cristallins. Leur nom provient du minéral CaTiO₃ qui présente une structure cristalline analogue. La composition chimique d'un oxyde à structure pérovskite ABX₃ est le plus souvent constitué d'un cation alcalino-terreux ou terre rare (A), un cation de métal de transition (B) et des anions oxydes. Dans le cas idéal, cette structure est cubique de groupe d'espace Pm3m et peut être représentée sous la forme d'un empilement d'octaèdres et réguliers ayant les ions oxygène pour sommet. Ces octaèdres sont occupés en leur centre par les cations B, les cations A occupant les centres des cavités cuboctaédriques (Figure I.1). L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite ABO₃, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau.

L'électroneutralité de la structure est également un élément fondamental à prendre en considération. En effet, la somme des charges des cations A et B doit compenser la charge des anions oxygènes. Cela aboutit à des distributions de charges telles que : $A^{1+}B^{5+}O_3^{2-}$, $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$, $A^{3+}B^{3+}O_3^{2-}$. . De plus, la structure pérovskite supporte la substitution partielle des cations A et/ou B par des cations de même ou de valences différentes, $A_{(1-x)}A_xB_{(1-y)}B'_yO_3$, ce qui élargit considérablement le nombre de combinaisons possibles.

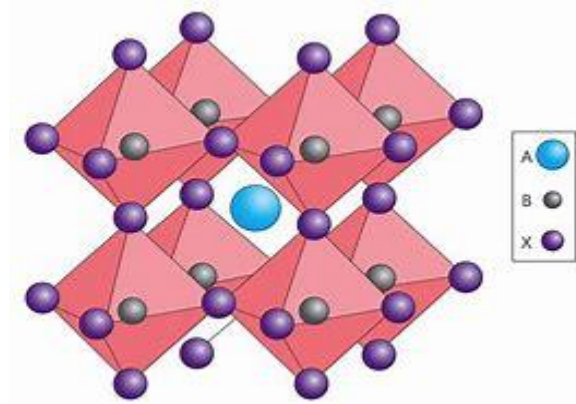


Figure.I.2 : Structure pérovskite ABO_3 , avec B au centre de la maille.

Les pérovskites ont été largement étudiées durant ces dernières années, à la vue de leurs propriétés intrinsèques. Dans le domaine de catalyse hétérogène, qui est au centre de ce travail, les pérovskites ont déjà montré de grandes aptitudes pour les réactions d'oxydation notamment les réactions d'oxydation des hydrocarbures comme le méthane [32-33], ou bien le reformage à sec du méthane [34], l'oxydation du méthanol [35], mais aussi pour l'élimination des polluants des gaz d'échappement automobile [36]. Ces structures sont donc d'excellents catalyseurs pour les réactions d'intérêt environnemental comme les éliminations de CO et NOx [37] ainsi que dans l'oxydation des composés organiques volatils (COVs) [38].

L'utilisation des catalyseurs de type pérovskite ABO_3 dans la réaction de reformage à sec du méthane, peut résoudre les problèmes de désactivation. Ces pérovskites sont non seulement stables, mais les propriétés réductibles du cation B permettent d'obtenir après réduction,

Des particules métalliques bien dispersées et stables thermiquement [39]. Les catalyseurs à base de Ni ont montré une grande stabilité thermique et une bonne dispersion du métal ce qui

engendre d'excellentes performances [40-41-42]. En particuliers, la pérovskite CeNiO_3 a une parfaite structure et de bonnes performances catalytiques et un coût raisonnable [42-43]. Elle est considérée comme un substituant approprié pour ce catalyseur à base de Ni couramment utilisé dans la réaction de reformage à sec du méthane en raison de son excellente dispersion des particules métalliques, sa forte concentration en lacunes d'oxygène, son activité catalytique élevée, sa stabilité, sa résistance au coke et sa capacité à produire de l'hydrogène dans différentes conditions de fonctionnement [42]. Durant la réduction, les particules métalliques de Ni se forment et se répartissent uniformément sur toute la surface de CeO_2 , ce qui améliore l'activité et la stabilité du catalyseur. La pérovskite CeNiO_3 est largement utilisée dans cette réaction et devrait être un catalyseur potentiel pour le reformage du méthane. Dans des travaux antérieurs [42-43], le catalyseur CeNiO_3 a été préparé par la méthode d'auto-combustion. En plus de la présence de la structure pérovskite CeNiO_3 , d'autres phases telles que NiO et CeO_2 ont été également détectées. Ceci est peut être dû à la température de calcination de l'échantillon (700°C pendant 6 h), alors que la phase pérovskite pure se forme à des températures supérieures à 700°C [42-43]. L'activité de CeNiO_3 a été étudiée dans la réaction de reformage à sec du méthane, les conversions initiales de CH_4 et de CO_2 sont de 54,3% et 64,8%, respectivement, ont été rapportées [42-43]. Une autre étude a été menée par Naushad Ahmad et al [43] sur les catalyseurs CeNiO_3 et SrNiO_3 dans la réaction de reformage à sec du méthane pour produire le gaz de synthèse. Ils ont montré que CeNiO_3 présente une surface spécifique ($20.7\text{m}^2/\text{g}$), un volume de pores, un nombre d'espèces réductibles et une dispersion de nickel plus élevés par rapport à SrNiO_3 ($12.2\text{m}^2/\text{g}$). Les résultats de l'activité catalytique ont montré des conversions en CH_4 (54,3 %) et en CO_2 (64,8 %) plus élevées pour CeNiO_3 par rapport à 22 % (conversion en CH_4) et 34,7 % (conversion en CO_2) pour SrNiO_3 . La diminution de l'activité catalytique après remplacement du cérium par le strontium est attribuée à une diminution de la surface spécifique et du volume poreux, et des sites actifs de nickel recouverts de carbonate de strontium.

I.3 Méthodes de synthèse des catalyseurs de structure pérovskite

Les méthodes de synthèse de catalyseurs de structure pérovskite sont diverses et dépendent des conditions expérimentales et des objectifs de la synthèse. En général, la synthèse des catalyseurs de structure pérovskite implique la préparation d'une poudre de composés métalliques précurseurs, tels que des sels métalliques, des oxydes métalliques ou des hydroxydes métalliques, suivie d'une étape de calcination à haute température pour former la structure pérovskite souhaitée. La synthèse des pérovskites est un domaine de recherche en évolution constante, où de nouvelles méthodes et techniques sont continuellement développées pour améliorer les propriétés catalytiques de ce type de matériaux.

I.3.1 Méthode céramique :

La méthode céramique est la méthode la plus ancienne qui est utilisée pour produire des céramiques, des oxydes métalliques, des verres et des composites [44-45]. Elle consiste à mélanger des précurseurs oxydes ou des carbonates métalliques, puis calciner le produit obtenu à la température de cristallisation. Le faible coût des matières premières ainsi que la simplicité de cette méthode sont ses deux principaux avantages [46]. Cependant, le grand coût énergétique, l'hétérogénéité ainsi que les faibles surfaces spécifiques des composés obtenus limitent son utilisation. Néanmoins, la méthode céramique est largement utilisée pour la production de céramiques avancées pour des applications industrielles telles que les substrats électroniques, les capteurs et les matériaux pour l'énergie [45-46].

I.3.2 Méthode Co-précipitation :

La Co-précipitation consiste à dissoudre différents sels métalliques, en proportion stœchiométrique, généralement dans l'eau, puis à faire précipiter les cations métalliques par l'addition d'un agent précipitant tels que NaOH ou KOH [47]. Le précipité obtenu, filtré puis lavé. Ce dernier, après calcination, est converti en oxyde. Les avantages de cette méthode est la synthèse rapide, la simplicité de mise en œuvre et la possibilité de contrôler la composition chimique du produit final [48]. Cependant, la méthode peut également présenter des inconvénients tels que la difficulté de contrôler la morphologie et la taille des particules [49].

I.3.3 Méthode par broyage réactif :

La méthode par broyage réactif implique le broyage des poudres de précurseurs solides avec un agent réactif tel que du magnésium [50]. La haute énergie fournie pendant le broyage réactif peut induire des réactions chimiques et une synthèse rapide de matériaux ayant de grandes surfaces spécifiques [51]. Des études ont montré que la méthode par broyage réactif peut être utilisée pour produire une variété de matériaux, y compris des nanoparticules magnétiques [52] et des matériaux pour la séquestration de CO₂ [53]. La méthode est avantageuse en raison de sa simplicité et de son coût relativement faible par rapport aux autres méthodes de synthèse.

I.3.4 Méthode sol-gel :

La méthode sol-gel est une voie de synthèse qui consiste à former une solution colloïdale (sol) à partir de précurseurs chimiques et à la faire polymériser en un gel solide en contrôlant les conditions de réaction telles que la température, le PH et la concentration des réactifs [54]. Cette méthode est largement utilisée pour la synthèse des pérovskites. Les avantages de la méthode sol-gel comprennent la possibilité de contrôler la morphologie et la taille des particules, la haute pureté des produits finaux, la reproductibilité élevée et la possibilité de synthétiser des matériaux à basse température. Cependant, la méthode peut également présenter des inconvénients tels que la longue durée de la réaction et la difficulté de contrôler la composition chimique du produit final [55]. Elle est largement utilisée dans de nombreuses applications, notamment pour la production de catalyseurs, de matériaux pour l'énergie, de revêtements, de capteurs, de membranes et de biomatériaux [56].

I.3.5 Méthode d'auto-combustion :

Cette méthode utilise les propriétés explosives d'un additif mélangé aux précurseurs de pérovskite [57]. Un mélange de précurseurs nitrates métalliques est utilisé comme oxydants et l'urée, l'acide citrique et ou la glycine sont souvent utilisés comme combustible pour obtenir des céramiques. Après calcination à faible température (à partir de 500 °C), les pérovskites obtenues présentent généralement des tailles de cristallites comprises entre 10 et 20 nm, et des surfaces spécifiques élevées ($> 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). La méthode d'auto-combustion présente de nombreux avantages, notamment une faible température de traitement, une haute pureté des produits finaux, une reproductibilité élevée, une bonne homogénéité et une facilité d'adaptation pour la

production à grande échelle [58]. Cependant, la méthode peut également présenter des inconvénients tels que la difficulté de contrôler la morphologie et la taille des particules.

CHAPITRE II

Ce chapitre contient deux parties : La première partie vise à exposer le protocole expérimental utilisé pour la synthèse des catalyseurs étudiés. De plus, les techniques de caractérisations sont également décrites, avec d'abord une présentation théorique puis le détail des conditions utilisées lors de l'analyse des catalyseurs. La seconde partie se concentre sur l'étude de la réactivité des catalyseurs préparés dans la réaction de reformage à sec du méthane pour produire le gaz de synthèse. Les catalyseurs à base de cérium et de nickel substitué par du manganèse ont été choisis CeNiMnO_3 pour cette étude. L'objectif recherché est de développer des catalyseurs actifs et d'étudier l'effet du manganèse sur la réactivité des catalyseurs substitués.

L'approche expérimentale repose sur la synthèse par auto-combustion des pérovskites CeNiMnO_3 pour obtenir des matériaux purs et contrôler leur composition. Ensuite, leur caractérisation par différentes techniques à savoir : La diffraction des rayons-X (DRX), l'infrarouge (IR) et l'analyse élémentaire fluorescence X (FX). Enfin, des tests catalytiques ont été réalisés afin d'évaluer l'activité catalytique des oxydes préparés.

II.1 Synthèse et caractérisation des catalyseurs

II.1.1 Synthèse des catalyseurs $\text{CeNi}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_3$

Une série d'oxydes mixtes $\text{CeNi}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.2, 0.4$ et 0.6) a été préparée par auto-combustion selon le protocole donné dans la littérature [59], comme le montre la figure 1. Cette méthode consiste à faire dissoudre des proportions stœchiométriques des sels métalliques de cérium ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), de nickel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et de manganèse ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dans un volume d'eau distillée, suivi de l'ajout de la glycine comme agent de complexation. La solution homogène obtenue est mise sous agitation à température ambiante. Après trois heures environ, la température de la plaque est augmentée à 100°C afin d'éliminer l'eau résiduelle et l'obtention d'un gel. Ce dernier est brûlé à 300°C et enfin une poudre est obtenue qui est ensuite calcinée à 750°C pendant 5 heures.

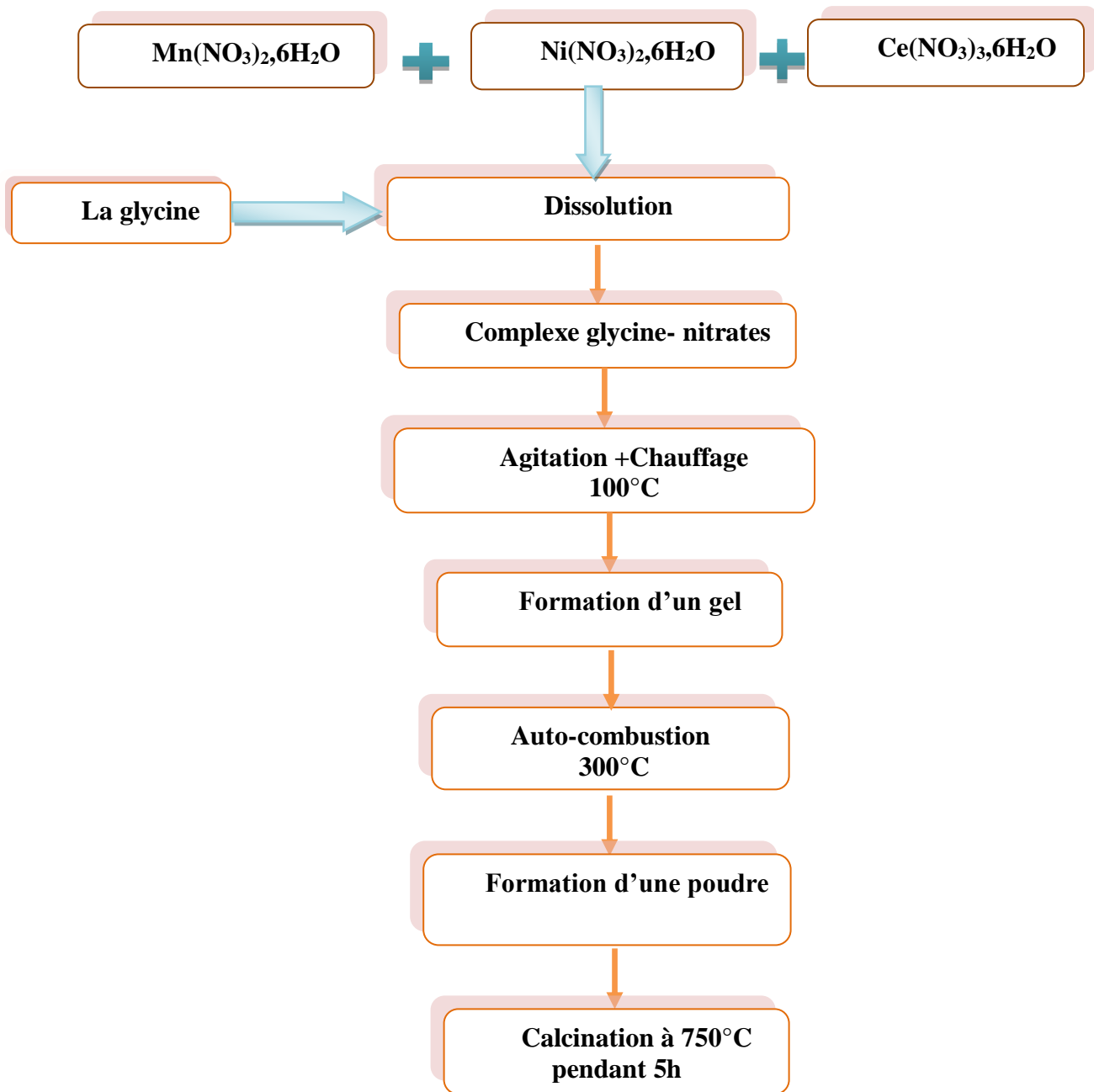


Figure I.1: Organigramme de la méthode de synthèse des catalyseurs

II.1.1.2 Caractérisation des catalyseurs

Les catalyseurs synthétisés ont été caractérisés par les techniques d'analyses cités au-dessus. Avant de présenter les résultats de caractérisation, d'abord on donne un aperçu sur le principe de chaque technique et les conditions d'analyses des matériaux étudiés.

II.1.1.2.1 Diffraction des rayons X

a. Principe

La diffraction des rayons X est utilisée pour caractériser la structure cristalline des solides [60]. La technique permet de déterminer les positions atomiques, les distances interatomiques et les angles de liaison [61]. Les analyses par diffraction aux rayons X (DRX) de nos matériaux ont été obtenues à l'aide d'un diffractomètre Siemens D-5000 équipé d'une anticathode de cuivre (raie $K\alpha$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Les diffractogrammes ont été enregistrés pour 2θ compris entre 10° et 80° . Le matériau est bombardé par un faisceau de rayons X monochromatiques. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes situées avant et après l'échantillon. Ces rayons peuvent être diffractés par les plans réticulaires à un angle 2θ si la loi de Bragg est satisfaite.

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

λ : longueur d'onde du faisceau de rayon X.

d : distance de deux plans réticulaires.

θ : angle d'incidence de rayon X.

n : ordre de la diffraction.

Cette technique nous permet aussi de calculer la taille des cristallites en utilisant la méthode de Debye-Scherrer selon la relation suivante en calculant la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic caractéristique.

$$D = k \lambda / (H \cdot \cos \theta).$$

D : Taille moyenne des cristallites (\AA)

K : Constante de Scherrer, facteur correctif égal à 0,89 pour les oxydes

λ : Longueur d'onde du faisceau incident

H : Largeur angulaire du pic de diffraction à mi-hauteur (rad)

b. Résultats

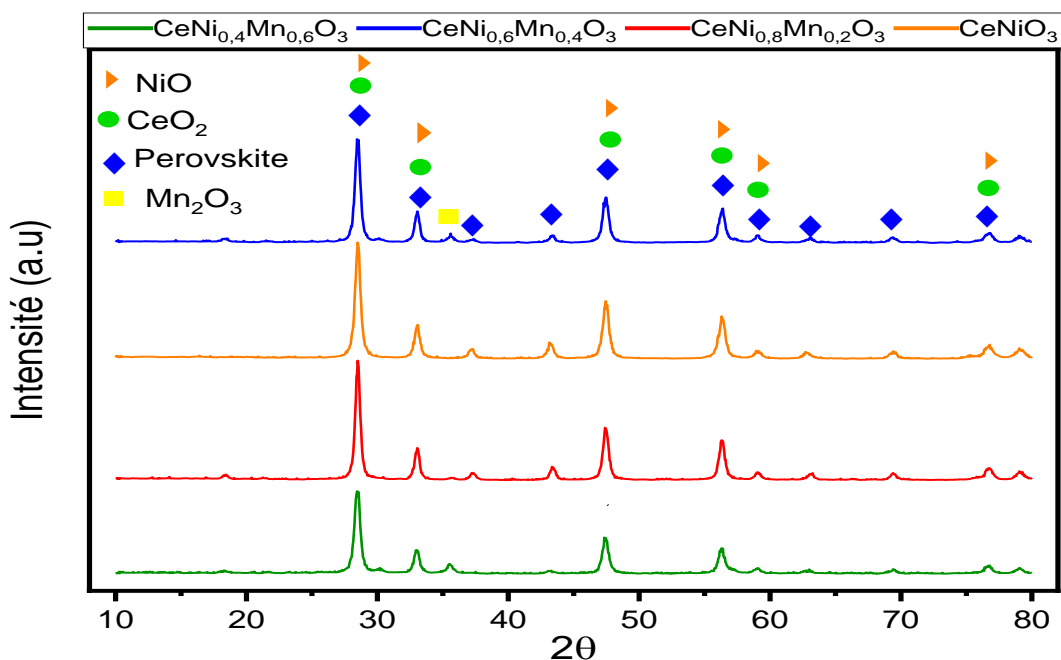


Figure II.2: Diffractogrammes des rayons X des différents catalyseurs :
 CeNiO_3 , $\text{CeNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$, $\text{CeNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_3$, et $\text{CeNi}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_3$.

La figure I.2 montre les différents pics de diffraction des catalyseurs analysés. D'après ces résultats, les pics de diffraction enregistrés à $2\theta = 28.6^\circ$, 33° , 37.3° , 43.3° , 47.5° , 56.6° , 59° , 62.9° , 69.6° et 76.7° sont attribués à la structure pérovskite CeNiO_3 [62]. Ceci confirme la formation de la structure dans tous les catalyseurs préparés CeNiMnO_3 . On constate que la substitution partielle du nickel par du manganèse n'affecte pas la formation cristalline de la pérovskite CeNiO_3 . Les pics caractéristiques de la phase pérovskite se chevauchent avec les structures cubiques des oxydes simples CeO_2 et NiO qui sont observés respectivement à $2\theta = 28.6^\circ$, 33° , 47.5° , 56.6° , 59° et 76.7° (JCPDS 03-065-2975) et à $2\theta = 37.3^\circ$, 43.3° et 62.9° (JCPDS 01-073-1523). La phase NiO n'est pas observée dans les catalyseurs $\text{CeNi}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_3$ et $\text{CeNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_3$, par contre, nous avons enregistré la présence de la phase cristalline Mn_2O_3 d'une structure cubique à $2\theta = 35,6^\circ$ (JCPDS 01-076-0150).

II.1.1.2.2. Spectroscopie infrarouge (IR)

a. Principe

Cette technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Les longueurs d'onde d'absorption de l'échantillon sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans l'échantillon. Les bandes d'absorption infrarouge fournissent des informations sur les groupes fonctionnels présents dans le matériau, tels que les liaisons chimiques et les vibrations des atomes. Cette analyse permet d'identifier les modes vibrationnels spécifiques des liaisons métal-oxygène dans nos matériaux. Le traitement et l'analyse des spectres enregistrés sont réalisés à l'aide du logiciel **Winfirst**.

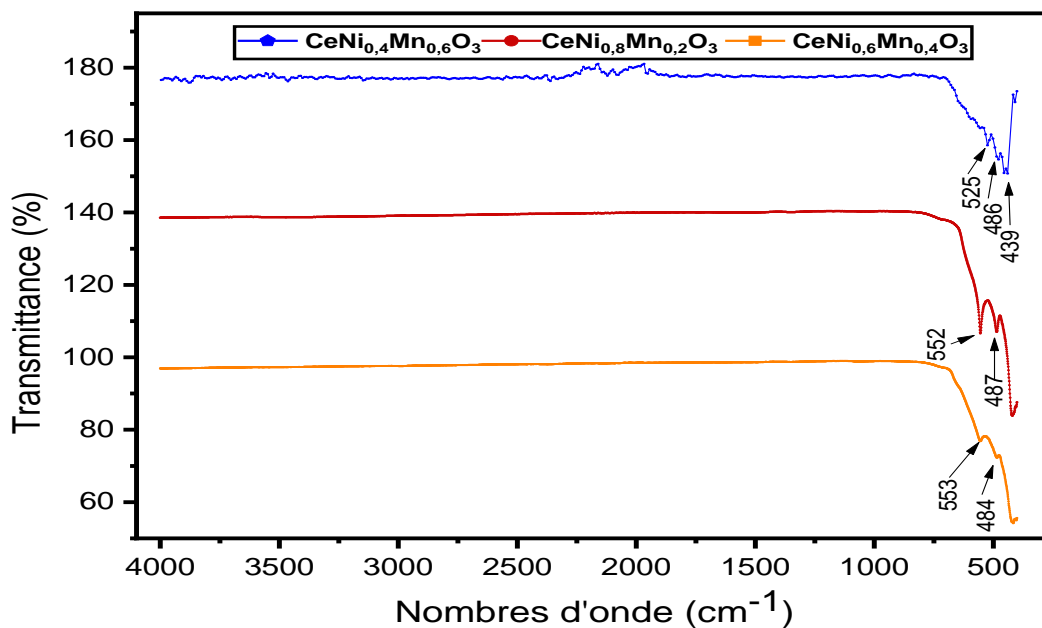


Figure II.3. Spectres IR des différents catalyseurs : CeNi_{0,8}Mn_{0,2}O₃, CeNi_{0,6}Mn_{0,4}O₃ et CeNi_{0,4}Mn_{0,6}O₃.

b. Résultats

Les spectres IR des différents catalyseurs sont représentés dans la Figure I.3. Le spectre de CeNiO_3 n'est pas représenté sur la figure car aucune bande caractéristique n'a été observée. Pour les trois autres échantillons analysés ($\text{CeNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$, $\text{CeNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$ et $\text{CeNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$), les spectres infrarouges ont mis en évidence la présence de trois bandes caractéristiques de liaisons chimiques importantes notamment pour $\text{CeNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ et $\text{CeNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$. Les bandes observées à 550 cm^{-1} et à 430 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations d'élongations des liaisons Ce-O et Mn-O [63] de la structure pérovskite. Par contre, la bande observée à 480 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration asymétrique de la liaison Ni-O de l'octaèdre NiO_6 [64]. L'analyse des spectres infrarouges indique de manière concluante que la structure CeNiMnO_3 contient des liaisons Ce-O, Mn-O et Ni-O, confirmant ainsi la composition chimique de ces matériaux et la formation de la structure pérovskite.

II.1.1.2.3 Fluorescence X

a. Principe

La fluorescence X (XRF) est utilisée pour déterminer la composition élémentaire des oxydes. Les échantillons ont été irradiés avec un faisceau de rayons X, ce qui a provoqué l'émission de rayonnement fluorescent caractéristique pour chaque élément présent. La mesure de l'intensité et de l'énergie des raies de fluorescence a permis de quantifier les éléments présents dans les oxydes. La composition des différents catalyseurs et la taille des particules calculées à partir de la relation de Deby scherrer en nanomètre sont données dans le tableau II.1.

b. Résultats

Catalyseurs	Composition (FX)	Taille des particules (nm)
CeNiO ₃	Ce _{0.78} NiO _{3±δ}	26.64
CeNi _{0.8} Mn _{0.2} O ₃	Ce _{0.85} Ni _{0.85} Mn _{0.15} O _{3±δ}	26
CeNi _{0.6} Mn _{0.4} O ₃	Ce _{1.04} Ni _{0.65} Mn _{0.35} O _{3±δ}	25
CeNi _{0.4} Mn _{0.6} O ₃	Ce _{1.04} Ni _{0.48} Mn _{0.53} O _{3±δ}	25.67

Tableau II.1 : Composition des catalyseurs et la taille des particules des différents catalyseurs analysés.

D'après ces résultats, on montre que les valeurs expérimentales de la composition des pérovskites se rapprochent des valeurs théoriques. S'il existe un petit écart, ceci est probablement dû aux conditions de préparation par la méthode d'auto-combustion. Les pourcentages massiques du manganèse incorporé confirment la substitution partielle du nickel par du manganèse. La taille moyenne des cristallites calculée à partir de l'équation de Debye Scherrer est de l'ordre de 26 nm. Cette valeur est presque la même pour tous les solides. Des résultats similaires ont été obtenus par Naushad Ahmad et al [42] pour leurs catalyseurs CeSrNiO₃ préparés par l'auto-combustion. Ils ont trouvé des tailles moyennes des particules mesurées par MET variant entre 12–27 et 14–25 nm pour Ce_{0.8}Sr_{0.2}NiO₃ et Ce_{0.6}Sr_{0.4}NiO₃.

II.1.2 Réactivité des catalyseurs

Dans cette partie, nous présentons la réactivité des différents catalyseurs synthétisés CeNiMnO₃ dans la réaction de reformage à sec du méthane (CH₄ / CO₂) pour produire le gaz de synthèse (H₂ et CO). L'objectif est d'étudier le rôle du manganèse dans la structure perovskite CeNiO₃ et d'évaluer les performances catalytiques de ces catalyseurs dans cette réaction.

Afin d'évaluer ces performances catalytiques, des tests catalytiques ont été effectués dans un banc catalytique d'un dispositif expérimental réalisé au laboratoire.

II.1.2.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est composé de trois parties principales (figure II.1) :

- 1) Système d'introduction et de régulation des gaz.
- 2) Four et réacteur catalytique.
- 3) Système analytique de détection et de quantification des gaz.

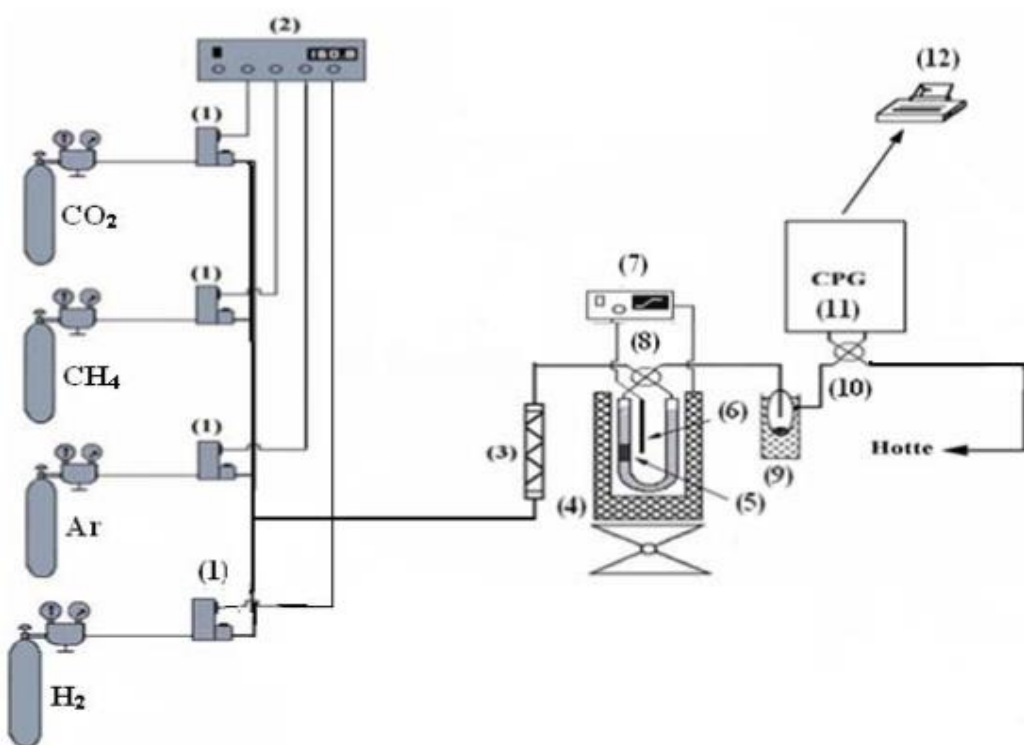


Figure. II.1: Montage du test catalytique de la réaction du reformage à sec du méthane

- 1) Vannes, (2) micro vannes, (3) mélangeur, (4) four, (5) réacteur contenant le catalyseur, (6) thermocouple, (7) régulateur de température du four, (8) vanne (by-pass), (9) piège à eau, (10) vannes d'injection des CPG, (11) CPG, (12) micro-ordinateur.

a. Système d'introduction et de régulation des gaz

Le système d'introduction des réactifs est constitué du méthane, de dioxyde de carbone, de l'hydrogène et de l'argon (CH_4 , CO_2 , H_2 , Ar). Les flux des gaz introduits dans la réaction sont contrôlés par des manodétendeurs fixés sur les bouteilles des gaz, puis contrôlés précisément à l'aide des micro-vannes. Un débitmètre à bulle de savon est utilisé pour mesurer le débit volumique des gaz.

b. Four et réacteur catalytique

Le test catalytique se déroule dans un réacteur tubulaire en acier, dans lequel on place le catalyseur et le maintenir au centre avec deux morceaux de laine de quartz. Il est placé dans un four vertical muni de régulateur de la température.

C. Système analytique de détection et de quantification des gaz

Les réactifs (CH_4 et CO_2) et les produits (CO et H_2) de la réaction sont analysés à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse de type GC-2014 SHIMADZ, équipé d'un détecteur catharométrique (TCD) piloté à l'ordinateur. Ce dernier permet l'enregistrement des pics chromatographiques pour chaque gaz. La surface du pic chromatographique est proportionnelle à la concentration molaire de ce gaz dans le mélange.

II.1.3 Conditions expérimentales

Tous les catalyseurs CeNiMnO_3 (25 mg) préparés ont été testés à pression atmosphérique. Du fait que la réaction de reformage à sec nécessite des cristallites de nickel métallique comme sites actifs, toutes les pérovskites ont été réduites sous atmosphère d'hydrogène (20ml/min) à 700°C pendant une heure, suivi de l'évacuation de la quantité de l'hydrogène piégé à l'intérieur du réacteur avec l'argon (Ar) avant de commencer les tests catalytiques. Ensuite un mélange gazeux des réactifs CH_4 : CO_2 (50 : 50) est introduit dans le réacteur avec un débit volumique de 50ml/mn à 700°C pendant trois heures. La réactivité des catalyseurs a été évaluée en termes de

conversion des réactifs (CH₄ et CO₂) et de rendement des produits calculés en utilisant les formules ci-dessous:

II.1.4 Formules de calcul

1. Conversion du méthane (X CH₄%)

$$X\% = \frac{S_{CH_4,int} - S_{CH_4,sort}}{S_{CH_4,int}} \times 100 \quad (\text{Équation 1}).$$

2. Conversion du dioxyde de carbone (XCO₂) :

$$X\% = \frac{S_{CO_2,int} - S_{CO_2,sort}}{S_{CO_2,int}} \times 100 \quad (\text{Équation II.2}).$$

3. Rendement de H₂ (%) :

$$R_{H_2} = \frac{S_{H_2} \times Kf_{H_2}}{2 \cdot S_{CH_4,int} \times Kf_{CH_4}} \times 100 \quad (\text{Équation II.3}).$$

4. Rendement en monoxyde de carbone CO (%) :

$$R_{CO} = \frac{S_{CO} \times Kf_{CO}}{S_{CO_2} \times Kf_{CO_2} + S_{CH_4} \times Kf_{CH_4}} \times 100 \quad (\text{Équation II.4}).$$

5. Rapport H₂/CO:

$$H_2/CO = \frac{R_{H_2}}{R_{CO}} \quad (\text{Équation II.5}).$$

S: Surface du pic.

Kf: coefficient de réponse.

Les abréviations int et sort correspondent respectivement aux concentrations de l'espèce gazeuse entrante et sortante du réacteur.

II. 2 Résultats et discussion

Les performances catalytiques des nanocristallines de structure pérovskites $\text{CeNi}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x= 0, 0.2, 0.4$ et 0.6) ont été évaluées dans la réaction de reformage à sec du méthane à 700°C . Le tableau II.1 résume les valeurs des conversions de CH_4 et de CO_2 , les rendements en CO et en H_2 et le rapport H_2/CO obtenus après trois heures de réaction. Les figures II.2 et II.3 montrent les conversions de CH_4 et CO_2 en fonction du temps.

Catalyseurs	Conversion $\text{CH}_4\%$	Conversion $\text{CO}_2\%$	Rendement $\text{H}_2\%$	Rendement $\text{CO}\%$	Rapport H_2/CO
CeNiO_3	71	55.5	69.6	39	1.7
$\text{CeNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$	30	43	29	37.7	0.77
$\text{CeNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_3$	31	44	32	40.7	0.79
$\text{CeNi}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_3$	29	35.5	30	40	0.76

Tableau.II.2 : Résultats de la réactivité des catalyseurs calcinés : CeNiO_3 , $\text{CeNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$, $\text{CeNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_3$ et $\text{CeNi}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_3$ à 700°C pendant 3 h.

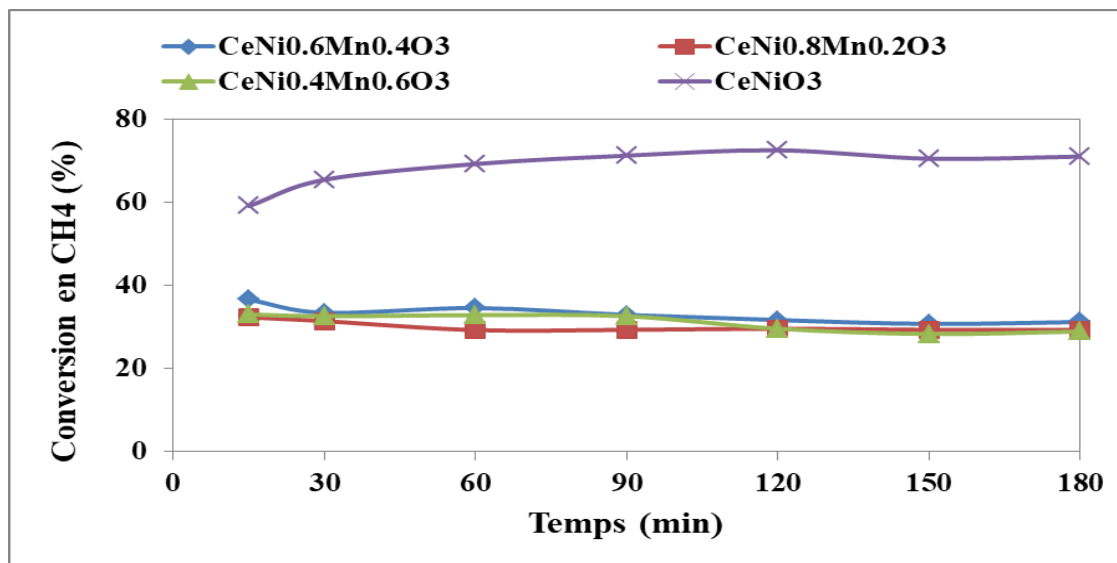


Figure.II.2 : Conversion du CH₄ en fonction du temps des catalyseurs CeNiO₃, CeNi_{0,8}Mn_{0,2}O₃, CeNi_{0,6}Mn_{0,4}O₃ et CeNi_{0,4}Mn_{0,6}O₃ à 700°C pendant 3h.

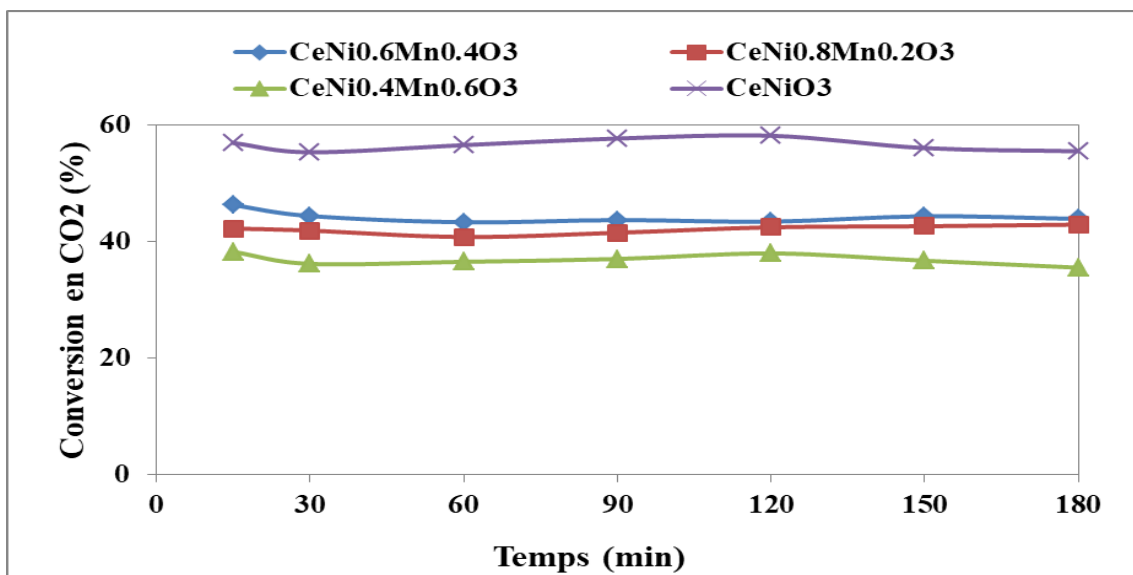


Figure.II.3: Conversion du CO₂ en fonction du temps des catalyseurs CeNiO₃, CeNi_{0,8}Mn_{0,2}O₃, CeNi_{0,6}Mn_{0,4}O₃ et CeNi_{0,4}Mn_{0,6}O₃ à 700°C pendant 3h.

A partir des figures II.2 et II.3, le catalyseur CeNiO_3 présente de meilleures conversions en CH_4 et en CO_2 par rapport aux catalyseurs substitués avec du manganèse. Ce catalyseur a enregistré une conversion initiale en CH_4 de 59% qui a augmenté durant la réaction jusqu'à 71% (Tableau I.1). Une tendance similaire a été enregistrée pour les conversions de CO_2 . Une conversion de 55,5 % (Tableau II.1) a été obtenue après 3 heures de réaction. On note bien que les conversions en CH_4 sont supérieures à celles de CO_2 , ceci est dû à la prédominance de la réaction secondaire de décomposition du méthane ($\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{C (s)}$) [65] qui est confirmé par un rapport H_2/CO supérieur à 1 (Tableau II.1) et les rendements élevés de H_2 par rapport à ceux de CO (Figures II.4 et II.5). Cependant, les autres catalyseurs substitués avec du manganèse $\text{CeNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$, $\text{CeNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_3$ et $\text{CeNi}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_3$ ont présenté des conversions en CH_4 et en CO_2 similaires de même ordre inférieures à celles données par le catalyseur non substitué. On note que l'incorporation du manganèse dans la structure CeNiO_3 a diminué ses conversions. La conversion en CH_4 a été diminuée de 71% (CeNiO_3) à 29% ($\text{CeNi}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_3$). La perte d'activité catalytique, dans le cas des catalyseurs substitués avec Mn, peut être attribuée soit à l'agglomération des espèces de nickel par ajout de Mn après réduction ou à la faible capacité de manganèse d'activer le méthane. Ces résultats sont en accord avec ceux donnés par Naushad Ahmad et al [42] dans leur étude de l'effet de strontium sur les propriétés catalytiques de CeNiO_3 dans la réaction de reformage à sec du méthane. Ils ont trouvé que l'incorporation de Sr dans CeNiO_3 a diminué la conversion initiale en CH_4 de 54,3 % (CeNiO_3) à 13,1 % ($\text{Ce}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{NiO}_3$) et 19,4 % ($\text{Ce}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{NiO}_3$) lorsque x passe de 1 à 0,6, ils ont interprété cette diminution par le recouvrement des sites actifs de nickel par les carbonates de strontium. Feraih Alenazey et al [66] ont également obtenu le même résultat lors de leur étude de la substitution de nickel par du cobalt dans la structure CeNiO_3 . Ils ont constaté la diminution de la conversion de CeNiO_3 après l'incorporation du cobalt dans le nickel. D'ailleurs, ils ont établi le classement des performances des catalyseurs dans l'ordre suivant: $\text{CeNiO}_3 >$

$\text{CeCo}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{3,066} > \text{CeCo}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_{3,2} > \text{CeCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3,266}$. La conversion diminue avec l'augmentation de pourcentage de cobalt incorporé. Ces auteurs ont montré qu'à haute température (700 °C), les atomes de Co peuvent avoir moins de sites actifs par rapport à celle des atomes de Ni pour l'activation du méthane.

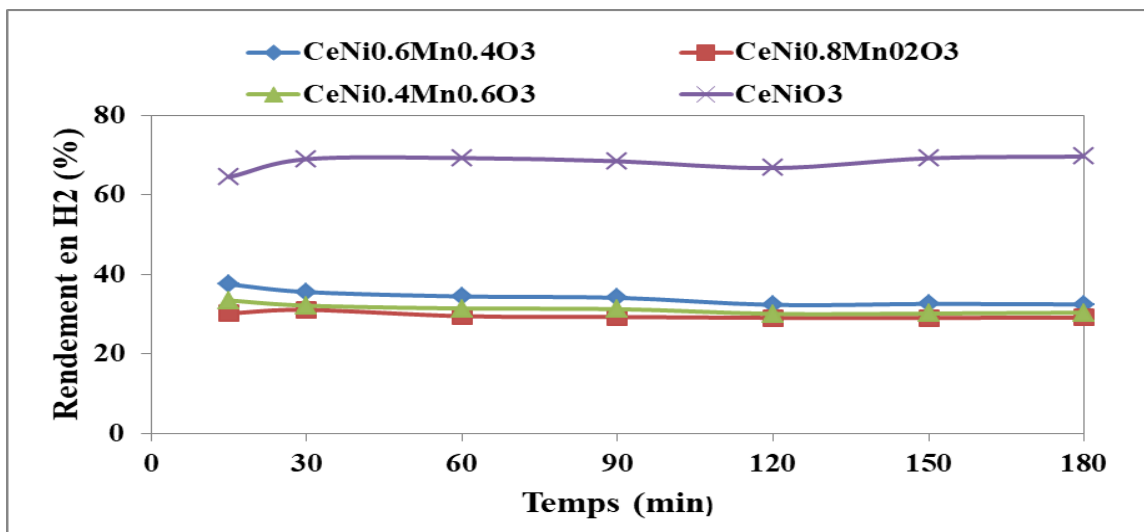


Figure II.4: Évolution des rendements en H₂ en fonction du temps des catalyseurs CeNiO₃, CeNi_{0,8}Mn_{0,2}O₃, CeNi_{0,6}Mn_{0,4}O₃ et CeNi_{0,4}Mn_{0,6}O₃ à 700°C pendant 3h.

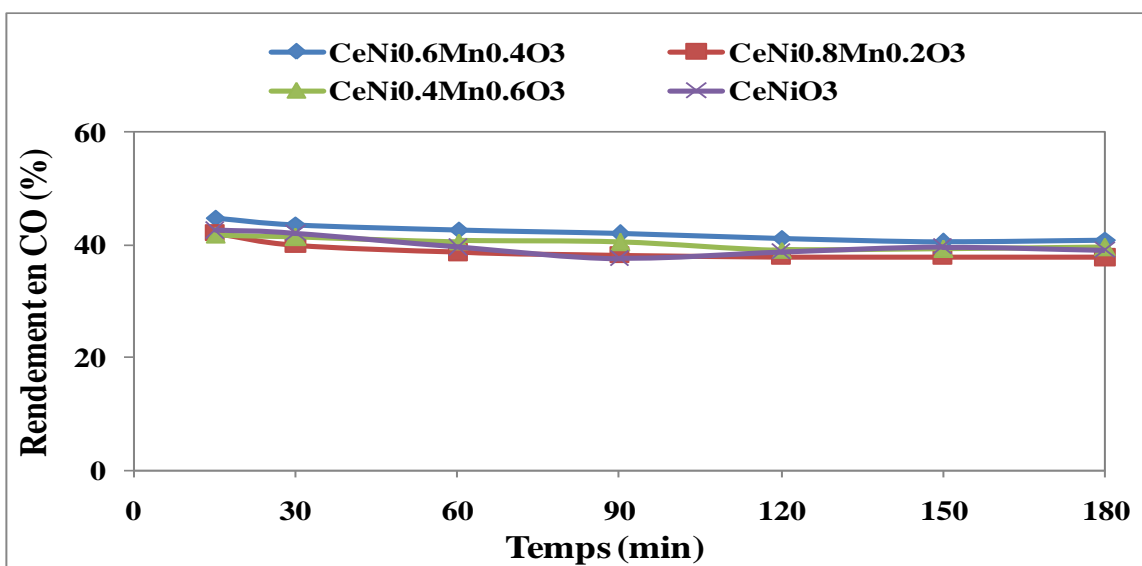


Figure II.5 : Évolution des rendements en CO en fonction du temps des catalyseurs CeNiO₃, CeNi_{0,8}Mn_{0,2}O₃, CeNi_{0,6}Mn_{0,4}O₃ et CeNi_{0,4}Mn_{0,6}O₃ à 700°C pendant 3h.

Contrairement au catalyseur non substitué CeNiO_3 , les catalyseurs $\text{CeNi}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.2, 0.4$ et 0.6) présentent des conversions en CO_2 supérieures à celles de CH_4 (Figure II.2 et II.3) et des rendements en CO supérieurs à ceux de H_2 (Figure II.4 et II.5). Ce résultat est dû à la présence de la réaction inverse du gaz à l'eau ($\text{H}_2 + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) qui favorise la conversion de CO_2 en CO [22]. Cette réaction est confirmée par un faible rapport molaire H_2/CO inférieur à 1 (Tableau II.2).

Bien que le catalyseur CeNiO_3 se démarque par ses conversions élevées en CH_4 et en CO_2 , mais la présence de la réaction de décomposition du méthane pourrait causer des pertes d'activité au cours de la réaction par conséquent la désactivation du catalyseur par dépôt de carbone. Par contre, Les catalyseurs substitués $\text{CeNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$, $\text{CeNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_3$ et $\text{CeNi}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_3$ même s'ils sont moins actifs mais ils présentent une bonne stabilité durant la durée de test. On note bien qu'un régime stationnaire est obtenu après 60 mn de la réaction. Les catalyseurs à base du manganèse sur support et sans support se sont révélés actifs pour l'oxydation catalytique du monoxyde de carbone, du méthane et des hydrocarbures. Leurs propriétés catalytiques (activité et stabilité) sont attribuées à leur capacité de stockage de l'oxygène dans le réseau cristallin, dû à la capacité du manganèse à se former des oxydes à des états d'oxydation variables (MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 ou Mn_3O_4) [67]. Gustavo Valderrama et al [66] ont montré que la substitution partiel du nickel par le manganèse $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_3$ donne lieu à une bonne stabilité thermique des solides en augmentant la température de réduction des nanoparticules métalliques du nickel bien dispersées sur la phase intermédiaire $\text{MnO-La}_2\text{O}_3$ formée durant l'étape de la réduction. Ces auteurs ont conclu que ces catalyseurs ont présenté des conversions élevées de CH_4 et de CO_2 , d'excellente sélectivité en gaz de synthèse et la formation d'une quantité négligeable de coke lors du reformage à sec du méthane. L'utilisation d'une solution solide comme précurseur catalytique pourrait jouer un rôle important dans la production in situ de nanoparticules Ni-métalliques hautement dispersées sur la matrice $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ qui les rendent moins exposées à la formation de coke malgré les conditions sévères de la réaction.

Pour nos catalyseurs, afin de vérifier davantage la stabilité du catalyseur le plus performant et d'évaluer sa résistance au dépôt de carbone, des tests de stabilité pendant une longue durée sont recommandés. Des différentes caractérisations avant et après tests sont aussi nécessaires pour expliquer les performances catalytiques de ces catalyseurs et de corréliser entre leurs propriétés catalytiques et physico-chimiques.

CONCLUSION

GENERALE

Conclusion générale

Le travail de ce mémoire a pour objectif d'étudier le rôle du manganèse dans la structure pérovskite $CeNi_{(1-x)}Mn_xO_3$ sur les propriétés catalytiques de ces catalyseurs dans la réaction du reformage à sec du méthane pour la production de gaz de synthèse.

Une série d'oxydes mixtes de type pérovskite et de formule $CeNi_{(1-x)}Mn_xO_3$ ($x = 0, 0.2, 0.4$ et 0.6) a été synthétisée à $750^\circ C$ par la méthode d'auto-combustion en utilisant la glycine comme agent complexant. Cette méthode permet une formation rapide des oxydes mixtes de structure pérovskite à basse température et formation des nanocristallines de taille moyenne de 26 nm, calculée à partir de l'équation de Debye Scherrer.

Pour tous les échantillons calcinés à $750^\circ C$, les analyses structurales par DRX montrent la formation de la phase pérovskite, avec la présence de plusieurs pics supplémentaires indiquant la présence d'autres phases secondaires telles que: CeO_2 , NiO et Mn_2O_3 . La substitution du nickel par du manganèse n'a pas d'effet sur la formation de la structure perovskite des catalyseurs substitués $CeNi_{(1-x)}Mn_xO_3$ ($x = 0, 0.2, 0.4$ et 0.6).

La composition des solides a été confirmée par l'analyse de la fluorescence X.

Les spectres infrarouges (IR) ont confirmé la structure et la composition de nos solides par la présence des bandes caractéristiques observées à 550 cm^{-1} , 430 cm^{-1} et à 480 cm^{-1} , attribuées respectivement à des liaisons de vibration de Ce-O, Mn-O et Ni-O.

Les catalyseurs caractérisés ont été testés dans la réaction de reformage à sec du méthane à $700^\circ C$ sous une atmosphère après réduction sous hydrogène. Les résultats obtenus ont clairement montré l'effet de la substitution partielle du nickel par du manganèse dans la structure $CeNi_{(1-x)}Mn_xO_3$ sur leurs propriétés catalytiques dans cette réaction.

Bien que le catalyseur non substitué $CeNiO_3$ a présenté la meilleure activité en terme de conversions en CH_4 et en CO_2 , mais l'obtention d'un rapport H_2/CO égale à 1.7 supérieur à 1 pourrait causer la désactivation du catalyseur par dépôt de carbone.

Conclusion générale

Cependant, les catalyseurs substitués $\text{CeNi}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.2, 0.4$ et 0.6) sont moins actifs mais ils ont enregistré un rapport H_2/CO inférieur à l'unité, ceci pourrait être traduit par une bonne stabilité durant la durée de la réaction.

La stabilité du catalyseur le plus performant, plus résistant au dépôt de carbone, reste à vérifier avec des tests de stabilité pendant une longue durée. Ces résultats offrent des perspectives prometteuses pour développer des catalyseurs plus efficaces et durables pour la production d'énergie propre.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1]. Johnson, A. L. Analyse de la production mondiale de gaz naturel en 2020 : Une année marquée par la pandémie de COVID-19. *Journal de l'Énergie et de l'Environnement*; 25 (2021) 567.
- [2]. Behboud, R., Zarei, A., Azar, A., & Ebrahimi, S. A. Historical Analysis of the Causes of Delay in Oil Industry Projects. *Journal of Improvement Management*; 15 (2021) 145.
- [3]. Berdysheva, Sofia, and Svetlana Ikonnikova. The energy transition and shifts in fossil fuel use: the study of international energy trade and energy security dynamics. *Energies*; 14 (2021) 5396.
- [4]. Forget, Marie, Vincent Bos, and Silvina Cecilia Carrizo. Les matérialités de la transition énergétique en montagne. *Journal of Alpine Research*; 3 (2021)109.
- [5]. Brown, L. E., & Williams, S. C. Stand-Alone Natural Gas Extraction: Current Practices and Future Prospects. *Natural Resources Research*; 55 (2019) 567.
- [6]. Al-Mansoori, H. A., & El-Hajj, A. M. Techniques d'extraction dans l'industrie pétrolière et gazière : Le forage des puits et la controverse de la fracturation hydraulique. *Journal de l'Environnement et de l'Énergie*; 45 (2022) 215.
- [7]. Smith, J. R. Production of Synthesis Gas from Methane Overview of Various Indirect Conversion Processes. *Journal of Gas Chemistry*; 48 (2022) 215.
- [8]. Al-Khatib, A. Les réserves mondiales prouvées de gaz naturel en 2020 Une analyse géographique. *Revue de l'Énergie et des Ressources Naturelles*; 40 (2021) 150.
- [9]. Garcia, A., Salagre, P., Pujolà, M., & Valderrama, C. Thermodynamic analysis of hydrogen production via methane steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*; 46 (2021) 9731.
- [10]. Zhou, X., Fang, Z., Wang, X., Liu, H., & Liu, Y. Dry reforming of methane on perovskite-type oxide LaNiO₃: Insight into the reaction mechanism and active sites. *Journal of Catalysis*; 375 (2019) 68.

Références bibliographiques

- [11]. Jiang, C., Loisel, E., Cullen, D. A., Dorman, J. A., & Dooley, K. M. On the enhanced sulfur and coking tolerance of Ni-Co-rare earth oxide catalysts for the dry reforming of methane. *Journal of Catalysis*; 393 (2021) 215.
- [12]. Kogelbauer, A., & Ruppert, A. Industrial catalytic processes for methane conversion. *Chemical Engineering & Technology*; 40 (2017) 1225.
- [13]. Cai, J., Qiu, K., Wan, X., Liu, L., & Wang, Y. Syngas production via methane reforming: A comprehensive review of current advances and future directions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 117 (2020) 109.
- [14]. Caronna, T., Fontana, F., Sora, I. N., & Pelosato, R. Chemical synthesis and structural characterization of the substitution compound $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0-0.40$). *Materials Chemistry and Physics*; 116 (2009) 645.
- [15]. Benaïcha, A., and M. Omari Omai. Synthesis and characterization of perovskite oxides $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$) obtained by sol-gel method. *Journal of Fundamental and Applied Sciences*; 10 (2018) 132.
- [16]. M. Nazari, M. Khodaei, and H. Fattahi, Dry Reforming of Methane: A Comprehensive Review, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*; 34 (2016) 788.
- [17]. A. V. Bridgwater, A. B. Ross, and C. L. Kibblewhite, Dry reforming of methane: Influence of CO_2 on Ni catalysts supported on TiO_2 and ZrO_2 , *Catalysis Today*; 117 (2006) 624.
- [18]. White, Mark G. Uses of polynuclear metal complexes to develop designed dispersions of supported metal oxides. *Catalysis today*; 18 (1993) 73.
- [19]. S. Chen, Y. Ji, Z. Wang, and J. Luo, Dry Reforming of Methane over Ni-Based Catalysts: Influence of Support on Activity and Stability, *Catalysts*; 9 (2019) 9072.
- [20]. R. A. Azizian, Dry Reforming of Methane Over Silica-Supported Nickel Catalysts, *Energy & Fuels*; 25 (2011) 2619.

Références bibliographiques

- [21]. Feng, Y., Yang, K., Smith, R. L., & Qi, X. Metal sulfide enhanced metal–organic framework nanoarrays for electrocatalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2, 5-furandicarboxylic acid. *Journal of Materials Chemistry A*; 11 (2023) 6375.
- [22]. Zheng, Y., Liu, F., & Wang, H. Dry reforming of methane over supported catalysts. *Applied Sciences*; 9 (2019) 277.
- [23]. Sutiponparnett, K. Jiang J, Saito M et Ribeiro FH. Reformage à sec du méthane sur catalyseurs Ni/SiO₂, effet des dispersions métalliques sur les performances catalytiques. *Catalyse appliquée*; 363 (2009) 115.
- [24]. Bahari, M.B.; Fayaz, F.; Ainirazali, N.; Phuc, N.H.H.; Dai Viet, N. V. Evaluation of Co-promoted Ni/Al₂O₃ catalyst for CO₂ reforming of ethanol. *ARPJ Eng Appl Sci*; 11 (2016) 7249.
- [25]. Da Silva, A.M.; De Souza, K.R.; Jacobs, G.; Graham, U.M.; Davis, B.H.; Mattos, L.V.; Noronha, F.B. Steam and CO₂ reforming of ethanol over Rh/CeO₂ catalys. *Applied Catalysis B: Environmental*; 102 (2011) 94.
- [26]. Iliopoulou, E. F., &Verykios, X. E. Dry reforming of methane over Ni- and Co-doped chromia-zirconia catalysts. *Applied Catalysis A: General*; 439 (2012) 127.
- [27]. Abdulrasheed, A., Jalil, A. A., Gambo, Y., Ibrahim, M., Hambali, H. U., & Hamid, M. Y. S. A review on catalyst development for dry reforming of methane to syngas: Recent advances. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 108 (2019) 175.
- [28]. Abdullah, Bawadi, Nur Azeanni Abd Ghani, and Dai-Viet N. Vo. Recent advances in dry reforming of methane over Ni-based catalysts. *Journal of Cleaner Production*; 162 (2017) 170.
- [29]. Gallagher, P. K., D. W. Johnson Jr, and F. Schrey. Studies of some supported perovskite oxidation catalysts. *Materials Research Bulletin*; 9 (1974) 1345.
- [30]. Goldwasser, M. R., Rivas, M. E., Pietri, E., Pérez-Zurita, M. J., Cubeiro, M. L., Gingembre, L., & Leclercq, G. Perovskites as catalysts precursors: CO₂ reforming of

Références bibliographiques

CH₄ on Ln_{1-x}CaxRu_{0.8}Ni_{0.2}O₃ (Ln= La, Sm, Nd). Applied Catalysis A: General; 255 (2003) 45.

[31]. J. L. G. Fierro, M. A. Pena, L. G. Tejuca, J. Mater. Sci., Étude des catalyseurs à base de Ni pour la réaction de reformage du méthane et la réaction de Boudouard. Journal of materials science; 23 (1988) 1018.

[32]. S. Ponce, M. A. Pena, J. L. G. Fierro, Appl. Catal. B, Mécanismes de réaction des catalyseurs à base de Ni pour la réaction de reformage du méthane. Journal of Materials Science; 24 (2000) 193.

[33]. A. Slagtern, U. Olsbye, Appl. Catal. A: Gen, Réactions d'oxydation des hydrocarbures catalysées par les pérovskites dans le domaine de la catalyse hétérogène. Applied Catalysis A: General ; 110 (1994) 99.

[34]. J. Guo, H. Lou, Y. Zhu, X. Zheng, Mater. Letters, Étude des propriétés intrinsèques des pérovskites en catalyse hétérogène. Materials Letters ; 57 (2003) 4450.

[35]. J. Choisnet, N. Adadzhieva, P. Stefanov, D. Kli surski; J. M. Bassat, V. Rives, L. Minchev J. Chem. Soc. Étude des propriétés catalytiques des pérovskites dans l'oxydation du méthanol. Journal of Chemical Society Faraday Transactions; 90 (1994) 1987.

[36]. S. Royer, C. Ayrault, C. Carnevillier, F. Epron, P. Marecot, D. Duprez, Catalyseurs pérovskites pour l'élimination des polluants des gaz d'échappement automobile. Catalysis Today; 117 (2006) 543.

[37]. A.A. Leontiou, A.K. Ladavos, G.S. Armatas, P.N. Trikalitis, P.J. Pomonis, Appl. Catal. A: Gen, 263 (2004) 227. Applications des pérovskites dans l'élimination de CO et de NO_x. Applied Catalysis A: General; 263 (2004) 227.

[38]. H.G. Lintz, K. Wittstock, Catalyseurs pérovskites dans l'oxydation des composés organiques volatils (COVs). Catalysis Today; 29 (1996) 457.

[39]. Pietri, E., Barrios, A., Goldwasser, M. R., Pérez-Zurita, M. J., Cubeiro, M. L., Goldwasser, J., & Gingembre, L. (2000). Optimization of Ni and Ru catalysts supported

Références bibliographiques

on LaMnO₃ for the carbon dioxide reforming of methane. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; 130 (2000) 3657.

[40]. Pereñíguez, R., González-DelaCruz, V. M., Holgado, J. P., & Caballero, A. Synthesis and characterization of a LaNiO₃ perovskite as precursor for methane reforming reactions catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*; 93 (2010) 346.

[41]. Bonmassar, N., Bekheet, M. F., Schlicker, L., Gili, A., Gurlo, A., Doran, A. & Penner, S. In situ-determined catalytically active state of LaNiO₃ in methane dry reforming. *ACS Catalysis*; 10 (2019) 1102.

[42]. Ahmad, N., Wahab, R., Manoharadas, S., Alrayes, B. F., Alam, M., & Alharthi, F. A. (2022). The role of strontium in CeNiO₃ nano-crystalline perovskites for greenhouse gas mitigation to produce syngas. *Molecules*; 27 (2022) 356.

[43]. Ahmad, N., Alharthi, F., Alam, M., Wahab, R., Manoharadas, S., & Alrayes, B. Syngas production via CO₂ reforming of methane over SrNiO₃ and CeNiO₃ perovskites. *Energies*; 14 (2021) 2928.

[44]. Cullity, Bernard Dennis et GRAHAM, Chad D. John Wiley & Sons, Introduction to magnetic materials. *Canadian Journal of Physics*; 9 (2008) 1345.

[45]. Barsoum, M. W. Fundamentals of Ceramics. CRC Press; The potential of ceramic membranes for CO₂ separation, *Journal of Membrane Science*; 427 (2003) 100.

[46]. Bouhafs, B., Bouadjemi, B., Bentata, S., Abbad, A., Benstaali, W. The potential of ceramic membranes for CO₂ separation – A review. *Journal of Membrane Science*; 427 (2013) 100.

[47]. P. K. Gallagher, D. W. Johnson, E. M. Vogel, G. K. Wertheim et F. J. Schmetter, Étude des catalyseurs de Ni par méthode de broyage réactif, *Journal of Catalyse*; 21 (1977) 277.

[48]. Cullity, B. D., & Graham, C. D. Introduction to magnetic materials. John Wiley & Sons. (2011). *Engineering*; 6 (2020) 119.

Références bibliographiques

- [49]. Zhao, L., Cheng, L., Deng, Y., Li, Z., Hong, Y., Li, C., & Gu, Z. Study on rapid drying and spoilage prevention of potato pulp using solid-state fermentation with *Aspergillus aculeatus*. *Bioresource technology*; 296 (296) 122323.
- [50]. Tokita, M., et GIDWANI, Bina, VYAS, Amber. Synthesis of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ by a reactive grinding method. *Journal of Alloys and Compounds*; 618 (2015) 753.
- [51]. Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*. *Progress in materials science*; 46 (2001) 1.
- [52]. Wen, M., et a Zeng, N., Ayyub, M., Sun, H., Xiang, P., & Gao, Z. High-energy ball milling as a facile, efficient, low-cost, and promising route for the production of magnetite/maghemite nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*; 19 (2017) 235.
- [53]. Xiong, W., Xiao, J., Deng, W., & Yu, G et al. A facile and scalable synthesis of porous $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ via a reactive milling approach for efficient CO_2 adsorption. *Journal of Materials Chemistry A*; 23 (2019) 14220.
- [54]. Brinker, C. J., & Scherer, G. W. *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press; 33 (1990) 788.
- [55]. Hench, L. L., & West, J. K. The sol-gel process. *Chemical Reviews*; 90 (1990) 33.
- [56]. Singh, R. K., & Kumar, R. *Sol-Gel Based Materials and Applications in Energy, Environment and Electronics*. Springer. *Journal of Materials Chemistry*; 6 (2018) 3143.
- [57]. L. Wachowski, *Surf. Coat. Technol*, Influence of the method of preparation on the porous structure of perovskite oxides. *Surface and Coatings Technology*; 29 (1986) 303.
- [58]. Baidya, T., Tripathi, S. K., Kaur, R., Solution combustion synthesis: a versatile chemical synthesis technique. *Journal of Materials Chemistry A*; 3 (2015) 6709.
- [59]. Batiot-Dupeyrat, C., Gallego, G. A. S., Mondragon, F., Barrault, J., & Tatibouët, J. M. CO_2 reforming of methane over LaNiO_3 as precursor material. *Catalysis Today*; 107 (2005) 474.

Références bibliographiques

- [60]. Howard, C. J., McCusker, L. B., Von Dreele, R. B. Computer simulation methods for the analysis of X-ray powder diffraction patterns. *Journal of Applied Crystallography*; 32 (1999) 837.
- [61]. Giannini, C., Martí-Gastaldo, C. Perovskite materials for energy applications: A review. *Journal of Materials Chemistry A*; 4 (2016) 4299.
- [62]. Dehghani, F.; Ayatollahi, S.; Bahadorikhalili, S.; Esmaeilpour, M. Synthesis and characterization of mixed-metal oxide nanoparticles (CeNiO_3 , CeZrO_4 , CeCaO_3) and application in adsorption and catalytic oxidation-decomposition of asphaltenes with different chemical structures, *Petroleum Chemistry*; 60 (2020) 731.
- [63]. Bin Yue, Quanli Hu, Lei Ji, Yin Wang and Jinghai Liu, Facile synthesis of perovskite CeMnO_3 nanofibers as an anode material for high performance lithium-ion batteries, *RSC advances* ; 9 (2019) 38271.
- [64]. Kashyap, Shreyas J., Ravi Sankannavar, and G. M. Madhu. "Synthesis and Characterization of La (Ce, Ba) NiO_3 Perovskite-Type Oxides. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*; 35 (2022) 2107.
- [65]. Valderrama, G., Kiennemann, A., de Navarro, C. U., & Goldwasser, M. R. $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ perovskite-type oxides as catalysts precursors for dry reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*; 565 (2018) 26.
- [66]. Alenazey, F., AlOtaibi, B., Otaibi, R. A., Alyousef, Y., Alqahtania, S., Qazaq, A., & Adesina, A novel carbon-resistant perovskite catalyst for hydrogen production using methane dry reforming. *Topics in Catalysis*; 64 (2021) 348.
- [67]. H. Li Zhu, L. Zhong, P. Xiao, X. Xu, X. Yang, Z. Zhao, J. Li, Perovskite oxides: preparation, characterizations, and applications in heterogeneous catalysis. *ACS Catalysis*; 4 (2014) 2917.

Résumé

Le travail de ce mémoire a pour objectif l'étude de l'effet du manganèse dans la structure perovskite CeNiMnO_3 sur leurs propriétés catalytiques dans la réaction de reformage à sec du méthane pour produire le gaz de synthèse ($\text{CO}+\text{H}_2$). Une série de catalyseurs de type pérovskite $\text{CeNi}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.2, 0.4$ et 0.6) a été synthétisée par la méthode de l'auto-combustion, puis calcinée à 750°C . Ces oxydes mixtes ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques à savoir : La diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (IR) et la fluorescence X. Les résultats obtenus ont révélé la présence de la phase cristalline de structure pérovskite pour tous les catalyseurs préparés et une composition élémentaire appropriée. L'étude de leur réactivité catalytique dans la réaction de reformage à sec du méthane à 700°C , a montré que le catalyseur non substitué CeNiO_3 est très actif, par contre, les catalyseurs substitués $\text{CeNi}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($X= 0, 0.2, 0.4$ et 0.6) sont moins actifs mais ils présentent une bonne stabilité durant les trois heures de la réaction.

Abstract

The work of this memory aims to study the effect of manganese in the CeNiMnO_3 perovskite structure on their catalytic properties in dry reforming of methane reaction to produce synthesis gas ($\text{CO}+\text{H}_2$). A series of perovskite catalysts $\text{CeNi}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.2, 0.4$ and 0.6) was synthesized by the auto-combustion method, then calcined at 750°C . These mixed oxides were characterized by different physicochemical techniques : X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR) and X-ray fluorescence. The results obtained revealed the presence of the crystalline phase of perovskite structure for all prepared catalysts and appropriate elemental composition. The study of their catalytic activity in the dry reforming of methane reaction at 700°C , showed that the unsubstituted catalyst CeNiO_3 is very active, on the other hand, the substituted catalysts $\text{CeNi}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($X= 0, 0.2, 0.4$ and 0.6) are less active but they exhibit good stability during the three hours of reaction.